

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-169611

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

C08J 9/00

(21)Application number : 10-348172

(71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND
CO LTD:THE

(22)Date of filing : 08.12.1998

(72)Inventor : EMI TAKASHI
AKAMATSU YOSHIMI
MIYAKE SHINJI

(54) SHAPED FOAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a shaped foam having excellent biodegradability, water resistance, moisture resistance and strength, and useful as a cushioning material, etc., for packages by sealing specific starch-based foams in lots in a specific biodegradable film bag.

SOLUTION: This shaped foam is obtained by sealing starch-based foams in lots having a density of 0.005-0.6 g/cm³, preferably 0.008-0.20 g/cm³, a water absorption of ≤50%, preferably 5-35%, and a thickness of ≤100 μm, preferably 0.5-100 μm. The starch-based foams in lots are obtained by adding a biodegradable plastic such as polyvinyl alcohol, a foam-nucleating agent such as talc, water as a foaming agent, etc., to the starch-based foams in lots. A material for the biodegradable film is preferably polycaprolactone, etc. It is preferable that the inside of the biodegradable film bag is vacuumed on the above-described sealing treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-169611

(P2000-169611A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl.

C 0 8 J 9/00

識別記号

Z A B

F I

C 0 8 J 9/00

キーワード (参考)

Z A B Z 4 F 0 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-349172

(22) 出願日

平成10年12月8日 (1998.12.8)

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 江見 隆志

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合

成化学工業株式会社水島事業所内

(72) 発明者 赤松 吉英

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合

成化学工業株式会社水島事業所内

(72) 発明者 三宅 幸二

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合

成化学工業株式会社水島事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 型発泡体

(57) 【要約】

【課題】 生分解性、耐湿性、耐水性、強度に優れた型発泡体を得る。

【解決手段】 密度0.005~0.6g/cm³の澱粉系のバラ発泡体を吸水率が50%以下で、厚みが100μm以下のフィルム袋で密封された型発泡体。

(2)

特開2000-169611

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 密度0.005～0.6g/cm³の澱粉系バラ発泡体を、吸水率が50%以下で、厚みが100μm以下の生分解性フィルム袋中に密封したことを特徴とする型発泡体。

【請求項2】 密封する際に、生分解性フィルム袋内部を減圧にすることを特徴とする請求項1記載の型発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐水性、耐湿性、強度を改良した、生分解性を有する型発泡体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、環境問題としてのプラスチックの廃棄物処理問題が大きく注目を集めている。それらを解決するための一つの有効な手段として、土中や水中の微生物により分解される生分解性プラスチックの開発が進められている。生分解性プラスチックを大きく分類すると、微生物により生成されるもの、澱粉系やセルロース系の天然高分子系のもの、さらには特殊な構造を持つ合成高分子系のもの等が挙げられる。

【0003】それらの中でも、特に天然高分子系、さらには、澱粉系の高分子は、天然物由来であるが故に、環境への適合性が良く、低コストという点から、特に広く実用に向けての開発がなされている。これらは、その生分解性能、実用物性および生産性等に関して種々検討が続けられており、特に、発泡体は多孔質で、単位重量当たりの体積が大きいので、緩衝材用途等として注目されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、澱粉系の発泡体はそれ自体が親水性であるため、実用時における耐水性、耐湿性が悪く、高温高湿下では水分の可塑化効果により、収縮変形するという本質的な問題点を有していた。又、他のプラスチック成形品に比べ、表面層となるセル膜が薄くならざるをえないため、その耐水性、耐湿性が著しく悪くなることは避けられず、その使用にあたっては、使用時の環境条件が著しく制限されていた。加えて、水との接触は、発泡体の収縮変形にとどまらず、接触期間が長くなればかびが発生するという大きな問題が発生することになる。かかる問題点を解決するため、特開平5-230272号公報では、吸水率が10%以下である物質からなる、厚み0.5～30μmのコート層を少なくとも片面に形成した密度0.03～0.45g/cm³の澱粉系の発泡体が開示されている。該発泡体では、耐水性、耐湿性については満足されるものの、発泡体の強度が弱く、荷重をかけると割れたり、微粉が発生したりして再び、上記の点が問題となった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる問題解決のため鋭意研究を重ねた結果、密度0.01～0.6g/cm³の澱粉系バラ発泡体を吸水率が50%以下で、厚みが100μm以下の生分解性フィルム袋で密封した型発泡体が、生分解性、耐水性、耐湿性に優れ、かつ強度に優れるという事実を見出し、本発明を完成した。

【0006】以下本発明を詳細に述べる。まず、本発明の澱粉系バラ発泡体とは、澱粉を主体とした発泡体であり、その密度が0.005～0.6g/cm³、好ましくは0.008～0.20g/cm³のものをいう。密度が0.005g/cm³未満のものは、発泡体の強度が低下し実用上問題が発生しやすい傾向にあり、密度が0.6g/cm³を超えるものは、発泡倍率が低く緩衝材等の用途には使用出来ない。

【0007】該発泡体は、好ましくは、澱粉にポリビニルアルコール（以下PVAと記す）や脂肪族ポリエステル等の生分解性プラスチック及び発泡核剤、可塑剤を配合したものである。

【0008】該澱粉としては、生澱粉（トウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、モロコシ澱粉、コム澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等）；物理的変性澱粉（α-澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等）；酵素変性澱粉（加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等）；化学分解変性澱粉（酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアアルデヒド澱粉等）；化学変性澱粉誘導体（エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等）などが用いられる。なお、化学変性澱粉誘導体のうちエステル化澱粉としては、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、キサンタン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉など、エーテル化澱粉としては、アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉など、カチオン化澱粉としては、澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物、澱粉と2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物など、架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉などが挙げられる。

【0009】PVAを用いる場合は、ケン化度が80～99.9モル％、重合度500～3500程度のものが好ましく、脂肪族ポリエステルとしては、ポリプロラクトン、脂肪族ポリエステル、ポリ乳酸等が挙げられるが、ポリプロラクトンが好ましく、発泡核剤としては、無機物の粉体（好ましくはタルク）が好ましく、可

(3)

特開2000-169611

3

塑剤としては、グリセリン、ソルビール等が挙げられる。上記の各成分の配合量としては特に限定されないが、澱粉100重量部に対して、PVAは5～25重量部、脂肪族ポリエステルが0～10重量部とするのが好ましく、発泡剤は、澱粉100重量部に対して2～10重量部が好ましい。可塑剤は生分解性プラスチック（PVA及び脂肪族ポリエステル）100重量部に対して、5～20重量部が好ましい。その他、必要に応じて上記以外の樹脂成分、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下EVOHと略記する）やその他のポリオレフィン、水素添加スチレン-ブタジエンゴム、ポリウレタン、ポリアミド、ポリヒドロキシブチレート、等）、澱粉以外の天然高分子（多糖類系高分子、セルロース系高分子、タンパク質系高分子等）、熱安定剤、増量剤、充填剤、滑剤、着色剤、難燃剤、耐水化剤、自動酸化剤、紫外線安定剤、架橋剤、抗菌剤、酸化防止剤等が挙げられ、また、澱粉変性剤として、尿酸、アルカリ土類、アルカリ金属水酸化物及びこれらの混合物も添加可能である。

【0010】上記の成分を用いた澱粉系バブル発泡体の製法としては公知の発泡方法が適宜選択されうる。特に水分を発泡剤とした発泡法が好ましく、通常澱粉に水分を添加して押し出し発泡法する方法が用いられるが、含水澱粉を用いて、含水澱粉中の水分を発泡剤とした押し出し発泡法も用いられる。いずれの場合の発泡時の水分量は、澱粉100重量部に対して、水が20～50重量部が好ましい。具体的製法としては上記の各成分をペレット押出機にいわて、発泡可能な温度で押し出し、押出機の先のノズル状のダイより棒状の発泡体ロッドに押し出せばよい。このとき、ダイから発泡体が出た瞬間に適当な回転数で回転している数枚のカッティング刃で切ること

で澱粉系バブル発泡体を得られる。この回転刃の数或いは回転数を調節することで使用される形状に応じて長さの違った澱粉系バブル発泡体を得ることができる。

【0011】生分解性フィルムとしては吸水率（ASTM D570法、6.（a）24時間浸漬法に準拠して測定）が、50%以下であることが必要で、好ましくは、5～35%である。該吸水率が50%を超えるものは本発明で目的とする耐水、耐湿性改良の効果が低下する。また、生分解性フィルムの厚みは100μm以下であることが必要で、好ましくは0.5～100μmである。厚みが100μmを超えるものは、耐水、耐湿効果はあるが、型成形時には生分解性フィルムの成形金型に対する追随性がおち、成形しにくいという欠点がある。

【0012】生分解性フィルムの材質としては、前記の吸水率を満足し、生分解性であれば、有機物、無機物い

10

20

30

40

50

子としては、ポリカプロラクトン、EVOH、ポリヒドロキシアルカノエート等が挙げられ、好ましくはポリカプロラクトン、EVOHである。該天然高分子としては、セルロース系高分子、澱粉系高分子、キチン系高分子等が挙げられるが、好ましいものはセルロース系高分子であり、具体的にはエチルセルロース、（モノ、ジ、トリ）酢酸セルロース、硝酸セルロース、プロピオン化酢酸セルロース、ブチル化酢酸セルロース、天然ゴム等あるいはそれらを少なくとも1つは含む混合物である。合成高分子と天然高分子を併用する場合、例えばポリカプロラクトン、澱粉、EVOHを併用時には、その配合量としては、ポリカプロラクトン/澱粉/EVOH=40～60/20～55/5～30（重量比）が好ましい。更に可塑剤として、グリセリン、尿酸等を上記高分子成分100重量部に対して、5～10重量部添加するのが好ましい。

【0013】上記の配合組成よりなる生分解性フィルムを得る方法としては、特に限定されないが、通常は上記の配合組成物を単軸或いは2軸押出機等により140～230℃程度で熔融混練を行って、ペレットとし、該ペレットを、インフレーション製膜法でフィルムにした

り、押出で成形して生分解性フィルムにする。

【0014】かくして得られた生分解性フィルムを、ヒートシーラーやインパルスシーラー、接着剤等を用いて袋状にし、その中に澱粉系バブル発泡体を入れる。該バブル発泡体の入った袋を成形したい型（好ましくは直方体、正方体、球形等で容積としては0.5～50l程度のもの）に押しつけながら入れる。その後袋の一部に円形の通気孔を残して、全てヒートシーラーやインパルスシーラー等でシールする。シール後通気孔より真空ポンプ等で空気を追い出しながら、その一方で型を整え、生分解性フィルム袋中の発泡体が壊れない程度で減圧除去を止め、通気孔を塞ぎ、型から取り出す。このとき生分解性フィルム袋内は減圧状態である。塞ぐ方法としては同様にヒートシーラーやインパルスシーラー、接着剤等でシールすればよい。

【0015】本発明の型発泡体は、耐水性、耐湿性、強度に優れ、生分解性を有するので、梱包用の緩衝材等に有用である。

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、実施例中「%」及び「部」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を表す。

（樹脂ペレットの調製）

・ペレット1（生分解フィルム製造用）

トウモロコシ澱粉24部、EVOH（エチレン含量44モル%、ケン化度99.4モル%）20部、ポリカプロラクトン50部及びグリセリン6部を二軸スクリュータイプ、ベント式押出機（40mm径）に入れ、180℃で押出してペレット1を得た。

・ペレット2（生分解フィルム製造用）

(4)

特開2000-169611

5

6

トウモロコシ澱粉46部、EVOH（エチレン含量44モル％、ケン化度99.4モル％）8部、ポリカプロラクトン40部及びグリセリン6部を用いて上記と同様にベレット2を得た。

・ベレット3〔対照例に使用する生分解フィルム製造用〕

トウモロコシ澱粉40部、PVA（ケン化度99.0モル％、重合度2000）14部、ポリカプロラクトン40部及びグリセリン6部を用いて上記と同様にベレット*

*3を得た。

・ベレット4〔澱粉系バラ発泡体製造用〕

トウモロコシ澱粉68部、PVA（ケン化度90.0モル％、重合度2000）10部、タルク2部、水分20部をあらかじめ二軸スクリータイプ、ベント式押出機（40mm径）に入れ、90℃以下で押出してベレット4を得た。

【0016】（フィルムの製膜）ベレット1を用いて以下の如き成形条件でインフレーション製膜を行った。

成形条件

押出機	50mm径押出機
スクリー	L/D=28、 HDPE（高密度ポリエチレン）用スクリー
ダイス	リップ径60mm、ダイギャップ1mmのセンターフィードスパイラルダイス
押出温度	シリンダー先端部 140℃ ダイ 145℃ 樹脂（T ₁ ） 148℃
スクリー回転数	70rpm
吐出量	390kg/hr
エアリング露温度	20℃
ブロー比	3.2
引取り速度	13m/min
フィルム温度（T ₂ ）	25℃（ニップロール通過直前）

【0017】尚、上記のフィルム温度を調整するため、ニップロールの手前に冷却水（20℃）を循環した100mm径のアルミ製ロール2本を5mmのクリアランスで設け、更に冷却水を循環した40mm径のアルミ製ガイドロールをチューブフィルムの表面に接触するよう設けて、該ロール2本及びガイドロールを通過させ※30

※でニップロールに誘導させた。上記操作により、折り幅300mm、膜厚50μm、吸水率10%のフィルム1が得られた。

【0018】ベレット2を用いて以下の如き成形条件でインフレーション製膜を行った。

成形条件

押出機	50mm径押出機
スクリー	L/D=28、 HDPE（高密度ポリエチレン）用スクリー
ダイス	リップ径60mm、ダイギャップ1mmのセンターフィードスパイラルダイス
押出温度	シリンダー先端部 130℃ ダイ 125℃ 樹脂（T ₁ ） 145℃
スクリー回転数	40rpm
吐出量	390kg/hr
エアリング露温度	15℃
ブロー比	3.2
引取り速度	8m/min

フィルム温度の調整は前記と同一で実施し、折り幅300mm、膜厚40μm、吸水率25%のフィルム2が得られた。

★

★【0019】ベレット3を用いて以下の如き成形条件でインフレーション製膜を行った。

成形条件

押出機	50mm径押出機
スクリー	L/D=28、

(5)

特開2000-169611

7

8

HDPE（高密度ポリエチレン）用スクリー	
ダイス	リップ径60mm、ダイギャップ1mmのセンターフ ィードスパイラルダイス
押出温度	シリンダー先端部 130℃ ダイ 125℃ 樹脂（T ₁ ） 145℃
スクリー回転数	40rpm
吐出量	390kg/hr
エアリング温度	15℃
ブロー比	3.2
引き取り速度	8m/min
フィルム温度（T ₂ ）	20℃（ニップロール通過直前）

フィルム温度の調整は前記と同一で実施して、折り幅300mm、膜厚40μm、吸水率55%のフィルム3が得られた。

【0020】（バラ発泡体の製造）ペレット4を用いてバラ発泡体を下記のように作製した。

成形条件

押出機	クルティ社製発泡押出機
スクリー	フルフライト
ダイス	2.5mm一穴型
押出温度	シリンダー先端部 195℃ ダイ 195℃ 樹脂（T ₁ ） 195℃
スクリー回転数	120rpm
吐出量	40hr
カッター回転数	45rpm

上記条件により密度0.11g/cm³のバラ発泡体1を得た。

【0021】実施例1

上記で製膜したフィルム1を40cmの長さに切断し、下部をヒートシールして、袋を作製した。その袋に上記で作製されたバラ発泡体1を8分目まで入れ、約2cm径の通気口を残し、上部をヒートシールした。次に通気孔より真空ポンプで空気を抜きながら、長方形（容量3l）の型に形を整えた。発泡体が形を形成したとき、ポンプを止めて、通気口を粘着テープで塞いだ。その後すぐに通気孔をヒートシールし、型より取りだして、型発泡体を得、以下の評価を実施した。

【0022】（生分解性）上記で得られた型発泡体を、推肥混合土中に埋め立て、3、6ヶ月後に掘り出し、状態を目視観察し、次の3段階で評価した。

◎・・・破片の残存が確認できる程度で、殆ど形状が維持されていない。

○・・・形は残っているが、全面に多数の亀裂および穴が認められる。

×・・・殆ど変化が認められず、原形を保っている。

【0023】（耐水性）

①上記で得られた型発泡体にシャワーで水をかけて、以下の様に評価した。

○・・・全く変化無し

△・・・フィルム袋が膨潤

×・・・フィルム袋が一部溶解

②上記で得られた型発泡体を水の中に浸漬し、以下の様に評価した。

○・・・全く変化無かった。

△・・・フィルムが破れ、袋中に水が少量浸入した。

20 ×・・・フィルムが完全に破れ、バラ発泡体がバラバラになった。

（耐湿性）上記で得られた型発泡体を25℃、90RH%に1日放置して、以下の様に評価した。

○・・・全く変化無し

△・・・少し変形

×・・・大きく変形

【0024】（強度）得られた型発泡体100gに10kgの荷重をかけて以下の様に評価した。

①変形

30 ○・・・全く変化しなかった。

△・・・少し変形した。

×・・・大きく変形した。

②フィルムの破れ

○・・・フィルムは破れず。

△・・・フィルムが少し破れた。

×・・・フィルムがかなり破れ、中のバラ発泡体の一部飛び出した。

【0025】実施例2

上記で製膜したフィルム2を40cmの長さに切断し、下部をヒートシールして、袋を作製し、実施例1と同様に型発泡体を製造し、実施例1と同様に評価した。

【0026】比較例1

ペレット4の水分10部を40部に変更して、実施例1と同様に澱粉系バラ緩衝剤を製造し、密度が0.003g/cm³のバラ発泡体を製造し、実施例1と同様に型発泡体を製造し、実施例1と同様に評価した。

【0027】比較例2

ペレット4の水分10部を5部に変更して、実施例1と同様に澱粉系バラ緩衝剤を製造し、密度が0.7g/cm³のバラ発泡体を製造し、実施例1と同様に型発泡体

50

(6)

特開2000-169611

9

10

を製造し、実施例1と同様に評価した。

【0028】比較例3

上記でのフィルム3を使用して、実施例1と同様に型発泡体を製造し、実施例1と同様に評価した。

【0029】比較例4

実施例1においてフィルム製膜型の際の引取り速度を4 m/minに変更して、厚みが150 μ mの生分解性フィルムを製造した。実施例1と同様にして型発泡体を作製し、実施例1と同様に評価した。

【0030】比較例5

*上記で得られた澱粉系バラ発泡体をポリカプロラクトン（ダイセル化学工業（株）製、吸水率3%）のテトラヒドロフランに溶液に1分間浸漬した。その後該バラ発泡体を引き上げ、テトラヒドロフランを気散させ、該発泡体表面にポリカプロラクトンのコーティング層を形成し（コーティング層の厚みは重量変化と表面積により算出し、10 μ mのコーティング層とした）、型発泡体を得た。実施例、比較例の評価結果を表1に示した。

【0031】

【表1】

	生分解性		*10 耐水性		耐湿性	強度	
	3ヶ月	6ヶ月	①	②		①	②
実施例1	◎	○	○	○	○	○	○
実施例2	◎	○	○	○	○	○	○
比較例1	○	○	×	×	×	×	○
比較例2	◎	○	○	○	○	△	×
比較例3	◎	◎	×	×	×	△	△
比較例4	○	×	○	○	○	○	○
比較例5	◎	○	△	△	△	×	×

【0032】

20※で、厚みが100 μ m以下の生分解性フィルム袋中に密

【発明の効果】本発明の型発泡体は密度0.01~0.

封しているのて生分解性、耐水性、耐湿性、強度に優れている。

6 g/cm³の澱粉系バラ発泡体を吸水率が50%以下※

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA03 AA22 AA65 BA34 CA23
CA49 CB91 CC22X CC34X
CC62 CE44 CE55 CE59 CE98
DA33

(5)

特開2000-169611

9

10

を製造し、実施例1と同様に評価した。

【0028】比較例3

上記でのフィルム3を使用して、実施例1と同様に型発泡体を製造し、実施例1と同様に評価した。

【0029】比較例4

実施例1においてフィルム製膜型の際の引取り速度を4m/minに変更して、厚みが150 μ mの生分解性フィルムを製造した。実施例1と同様にして型発泡体を作製し、実施例1と同様に評価した。

【0030】比較例5

* 上記で得られた澱粉系バラ発泡体をポリカプロラクトン（ダイセル化学工業（株）製、吸水率3%）のテトラヒドロフランに溶液に1分間浸漬した。その後該バラ発泡体を引き上げ、テトラヒドロフランを気散させ、該発泡体表面にポリカプロラクトンのコーティング層を形成し（コーティング層の厚みは重量変化と表面積により算出し、10 μ mのコーティング層とした）、型発泡体を得た。実施例、比較例の評価結果を表1に示した。

【0031】

【表1】

	生分解性		*10 耐水性		耐湿性	強度	
	3ヶ月	6ヶ月	①	②		①	②
実施例1	◎	○	○	○	○	○	○
実施例2	◎	○	○	○	○	○	○
比較例1	○	○	×	×	×	×	○
比較例2	◎	○	○	○	○	△	×
比較例3	◎	◎	×	×	×	△	△
比較例4	○	×	○	○	○	○	○
比較例5	◎	○	△	△	△	×	×

【0032】

【発明の効果】本発明の型発泡体は密度0.01~0.6g/cm³の澱粉系バラ発泡体を吸水率が50%以下※

20※で、厚みが100 μ m以下の生分解性フィルム袋中に密封しているので生分解性、耐水性、耐湿性、強度に優れている。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA03 AA22 AA65 BA34 CA23
CA49 CB91 CC22X CC34X
CC62 CE44 CE55 CE59 CE98
DA33